

⑫ 特許公報 (B2)

昭62-61529

⑮ Int.Cl.¹
 C 01 B 31/08
 B 01 D 53/02
 53/34

識別記号

厅内整理番号
 6750-4G
 8516-4D
 8014-4D

⑭ 公告 昭和62年(1987)12月22日
 発明の数 2 (全7頁)

⑯ 発明の名称 活性炭およびその製造方法

審判 昭60-18545 ②特願 昭51-156131
 ②出願 昭51(1976)12月24日

⑤公開 昭52-92894
 ④昭52(1977)8月4日

優先権主張 ②1975年12月24日③米国(U.S.)④644095
 ③1976年6月16日③米国(U.S.)④696634

⑦発明者 アーノルド・ネルス・
 ウエンナーバーグ アメリカ合衆国イリノイ州シカゴ・サウス・ドメン9022

⑦発明者 トマス・マーチン・オ
 グラディ アメリカ合衆国イリノイ州ネイバービル・ウェスト・スト
 リート1405

⑧出願人 スタンダード、オイ
 ル、コンパニー アメリカ合衆国イリノイ州 シカゴ、イースト ランドル
 フ ドライブ 200

⑨代理人 弁理士 渋村 皓 外2名
 審判長 宮越 典明 審判官 和田 泰 審判官 吉見 京子

⑩参考文献 特開 昭48-391 (JP, A) 特開 昭49-88799 (JP, A)

特開 昭49-113797 (JP, A) 特開 昭50-84494 (JP, A)

特公 昭47-36152 (JP, B1) 特公 昭50-26515 (JP, B2)

1

2

⑯ 特許請求の範囲

1 2300m²/gより大きい有効BET表面積と1cc当り約25/100gよりも大きいかさ密度とを有しそして表面積の60パーセント以上に寄与する微細な多孔質を示す実質的に均一な寸法の細孔を有する黒鉛型薄板の単一シートを包含する構造を有する、石油コークスあるいは石油コークスと石炭との混合物から誘導された活性炭。

2 (a) (i) 固体含水金属水酸化物及び(ii)石油コークスあるいは石油コークスと石炭との混合物からなる炭素質物質の、約0.5:1~5:1の前記水酸化物対前記物質の重量比での、攪拌された配合物を、約315.6°~約482.2°C以下の温度に加熱することにより実質的に脱水し、

(b) 約704.4°C~約982.2°Cの温度に加熱することにより(a)の生成物を活性化し、そして

(c) (b)の生成物を冷却し且つ水洗することによりこの生成物から本質的にすべての無機物質を除去して高表面積の活性炭を形成することからなることを特徴とする。

2300m²/gより大きな有効BET表面積及び約0.25g/ccより大きなかさ密度を有する活性炭の製造方法。

3 前記金属水酸化物が2~25重量パーセントの水を含有する水酸化カリウムである特許請求の範囲第2項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は炭素質材料から活性炭を製造する方法およびそれによつて得られる活性炭生成物に関するもので、更に詳しくは、微多孔性を呈する、かご状構造を実質上有する新規な非常に高表面積の活性炭であつて、しかも良好なかさ密度と優れた全有機炭素指數 (Total Organic Carbon Index) を有する活性炭の收率の向上と製造中における処理容易性の改良のために行う温度処理に関するもの。

本発明によれば破碎した石油コークスあるいは石油コークスと石炭との混合物よりなる原料を、実質的重量比の含水水酸化カリウムの存在下に、第一次低温において、かきませながら加熱して上記配合物を脱水し、次いで温度を第二次高温に上

げて該配合物を活性化し、生成物を冷却し、次いで洗浄して無機物を除去して、微多孔性を呈するかご状構造を実質上有する非常に高表面積の、しかも良好なかさ密度と優れた全有機炭素指數を有する活性炭を生成する。

米国特許第3624004号明細書において、芳香族酸と、少くともこの芳香族酸の塩を形成するに足りるだけの電解質、例えば水酸化カリウムとを該塩の分解温度以上に加熱することによって製造する熱分解生成物を二酸化炭素の存在下に1300°F以上の温度において制御された酸化活性化に供し、高表面積、低かさ密度の活性炭を製造する方法が開示されている。

米国特許第3642657号明細書において、石油コークス酸を脱カルボキシル化することにより低表面積活性炭を製造し、次いでこの脱カルボキシル化物をハロゲン化水素、一酸化炭素または二酸化炭素の存在のもとに、例えば水酸化カリウムのような溶質と共に約593.3°C(約1100°F)以上の温度で更に加熱して高表面積、低かさ密度の活性炭を形成する方法が開示されている。

米国特許第3817874号明細書において、低表面積ないし中間表面積の活性炭を二酸化炭素の存在のもとに、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムと共に約593.3°C(約1100°F)以上に加熱することによって前記のような低、または中間表面積活性炭の表面積を増加する方法が開示されている。この方法は適度なかさ密度の高表面積活性炭を生成する。

米国特許第3833514号明細書において例えば水酸化カリウムのような電解質を混和した芳香族酸塩を該塩の分解温度以上に加熱することによって高表面積活性炭を製造する方法が開示されている。この方法は低かさ密度の活性炭を生成する。

上記の諸方法において製造される活性炭は BET法により測定される際に高度の有効表面積を有し、かつ一般的に良好な諸性質を有するけれど、いくつかの方法の欠点および製品の欠点が注目に値する。すなわち、(1)該諸方法は、更に経済的な含水アルカリを使用した場合に、消費される炭素質原料を基準にして最大収率に達せず、(2)コークス炭素質原料を使用した場合に全工程に極めて多数の段階を必要とし、かつ(3)アルカリと炭素質材料との配合原料がか焼中に粘着する、粘性の

塊を形成し、これがか焼(活性化)容器の壁面に付着し、かつ該容器を詰まらせるので工業操作における取扱いが非常に困難である。水酸化カリウムを使用する場合における前記(1)および(3)の問題の原因は、使用済みの炭素洗浄溶液を蒸発させ、処理して、再循環の目的でアルカリを回収する連続法に対して、より経済的な水和アルカリを使用する点にあると思われる。更に詳しくは收率の低下はアルカリ。炭素質原料配合物の高温か焼中に10 おける水蒸気による酸化作用に基づくものと思われる。

更に芳香族酸または石油コークス酸から製造して活性炭のかさ密度は多くの工業的用途に対して待望されるものよりも低く、かつ活性炭の単位容積当たりの全有機炭素指數(排水から有機物を除去する活性炭の能力の尺度として重要で、かつ工業的に認められているもの)は最大値から遙かに離れている。また上記活性炭の有効BET表面積は高いとはいえ、未だ最大化されていない。

今回含水金属水酸化物、好ましくは含水水酸化カリウムを使用し、上記に述べた方法上の問題点を実質上除いた高収率方法を開発した。更に該方法は良好なかさ密度と、非常に高い表面積と、優れた全有機炭素指數との独特的の組合せを備えた活性炭を製造することができる。この新規方法の要点は該水和アルカリ。炭素質原料配合物の加熱を2段階に行うことである。すなわち第二段高温活性化段階に先立つて第一段の低温段階をかくはんしながら行つて仕込原料の脱水を行うのである。該生成物の性質の新規な組合せに対する要点は、表面の実質的により大きな部分が実質的に、微多孔性を示すかご状である炭素構造を形成することである。

添付第1図は本発明の活性炭の低い倍率(142000倍)における位相差電子顕微鏡写真を示す。

添付第2図は本発明の活性炭の高い倍率(3116000倍)における位相差電子顕微鏡写真を示す。

本発明に使用する炭素質原料は石油コークスあるいは石油コークスと石炭との混合物である。これら原料は粉末状で、好ましくは約10メッシュ以下、更に好ましくは約20メッシュ以下で使用するのが好ましい。

該炭素質原料は一般的に約1ないし約10%の硫黄と、約3ないし約20%の揮発性物質とを含有する。該揮発性物質および硫黄の含有量は生成物の収率を最大ならしめ、かつアルカリ再循環の効率を高めるために上記数字の低い方の側にあることが好ましいが、しかしこれは臨界的ではなく、入手される原料による。

製造操作に先立つて(a)該炭素質原料と、(b)結晶水または水和水として水約2重量%以上を含有する固体の、好ましくは粉末状またはフレーク状の含水水酸化カリウムとを密接に混合する。使用に先立つて該アルカリから脱水することの経済性によつて水酸化カリウム中の全水量の下限が定まり、予備か焼工程における該アルカリおよび該アルカリ・炭素質原料混合物の取扱いの容易性によつて約25重量%の上限が設定される。更に好ましくは水分約5ないし約15重量%を含有する含水水酸化カリウムを使用する。該水酸化カリウムのメッシユの大きさは臨界的ではないけれど該アルカリは該炭素質原料の粒子と共に十分に分散されなければならない。

該水酸化カリウム対炭素質原料の使用比は単位重量当り約1/2ないし約5重量が好ましく、単位重量当り約2ないし約4重量が更に好ましい。更に好ましくは該炭素質原料の単位重量当り、該水酸化カリウム約2 2/1ないし約3 2/1重量である。

該炭素質原料・水酸化カリウム配合物を予備か焼工程において、かきませながら、好ましくは回転らせん錐をそなえた間接加熱式回転管か焼装置において、約315.6°C～約482.2°C（約600°Fないし約900°F）、更に好ましくは約371.1°C～約398.9°C（約700°Fないし約750°F）の間の温度範囲内において、好ましくは約15分ないし約2時間、更に好ましくは約2/1ないし約1 2/1時間にわたつて加熱する。この時間の上限は臨界的ではなく、かつ一般的には経済的条件によつて定められる。該予備か焼工程において望まれることは十分な時間にわたつて加熱して該原料とアルカリとの配合物を実質的に脱水し、かつ実質上均一な反応を行わしめることである。上記実質的な脱水とは該予備か焼工程から水分2重量%以上は含有しない固体生成物を生成させることを意味する。

一般的に、予備か焼の開始に當つては窒素、ア

ルゴン等の不活性ガスの被覆を有することができるので、たん操作が進行状態になれば予備か焼中に存在するガスは、最大収率を得るのに必要な雰囲気の不活性性を維持するのに概して十分である。

次いで、約704.4°C～約982.2°C（約1300°F～約1800°F）、更に好ましくは約760°C～約926.7°C（約1400°F～約1700°F）の温度に加熱した第二の間接燃焼式か焼装置内に上記予備か焼工程の生成物を一般的には冷却または破碎することなく（これらのいずれか、または両方の追加操作は有益ではあるが）、約20分ないし約4時間、更に好ましくは約30分ないし2時間供給する。この上限時間は臨界的ではないが、該か焼装置内の滞留時間が長過ぎると活性炭の収率が低下する。か焼装置内の混合物のかきませは該方法の操作に有益であるので間接燃焼式回転か焼装置の使用が好ましい。該か焼装置内の材料の融解を回避することがか焼（活性化）工程における良結果を得るのに重要である。

一般的に回転か焼装置内の雰囲気は最大収率のためには不活性であるべきであり、かつ反応中に存在するガスは、採用するのに好ましい密閉方式における好適な条件を合理的に成就するために十分に不活性である。

該か焼生成物は、特に高硫黄分炭素質原料を使用する場合には、次いで随意には脱硫をする。その方法は例えば米国特許第3726808号明細書に記載されているようなスチーム法による。この明細書の主題事項は参考として本明細書に組入る。次いで得られた生成物を冷却し、水洗して無機物を除去し、次いで乾燥する。連続法においては廃洗浄液を再苛性化および蒸発して原料アルカリを生成させることによりアルカリを再生し、かつ再循環させることが望ましい。

本発明の活性炭は位相差高分解能顕微鏡で測定した際に活性炭表面積の60%以上、更に好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上がかご状構造を有することが好ましい。このかご状構造は、個々のかごが一般に認識されているかご形をした構造、即ち活性炭の多くの微細孔を有する壁、即ち活性炭の微細な網状壁によつて囲まれた空隙を有する構造である。それらのかごの細孔は英國ロンドン市コリンデール（Colindale）のJEOL会社

により供給されたJEOL 100C型電子顕微鏡における位相差高分解能電子顕微鏡により撮影した低倍率顕微鏡写真（例えば140000倍）により観察されるようにその寸法においてほぼ均一である（第1図）。同型装置を高倍率（例えば3000000で使用すれば多くのかご細孔を有する（網状）壁の外観がより明瞭であり、かつそれらの均一な細孔を多く有する黒鉛型薄板の単一シートを包含して形成されていることが観察される（第2図）。このかご状構造は本発明の活性炭により示される多層吸着と、BET法により測定した際の極めて大きな有効表面積との原因をなすものである。

生成された該活性炭は好ましくは1g当り約2300m²よりも大きい、時に好ましくは1g当り約2700m²よりも大きい、最も好ましくは1g当り約3000m²よりも大きい有効BET表面積を有する。また該活性炭は好ましくは1cc当り約25/100gよりも大きい、更に好ましくは1cc当り約27/100gよりも大きい、最も好ましくは1cc当り約3/10g以上のかさ密度を有する。更に該生成物は好ましくは約300よりも大きい、更に好ましくは約500よりも大きい、最も好ましくは約700よりも大きい全有機炭素指數を有する。

本発明の方法により生成することのできる活性炭の代表的な特性の範囲を下記の表に示す。

表

特 性	出 発 物 質	
	コーカス	石 炭
有効表面積、BET. m ² /g	3000~4000	1800~3000
ヨウ素価	2200~3400	1800~2000
メチレンブルー吸着量 mg/g	300~600	400~500
フェノール価	8~16	12~20
糖蜜価	30~70	100~150
全有機炭素指數(TOC)	300~1000	300~1000
主要細孔半径範囲、Å*	15~60	---****
平均細孔半径、Å*	20~30	---
かさ密度、g/cc	0.25~0.4	0.24~0.4
灰分、重量%	1.5	2~4
水溶性物、重量%	1	1
pH	7.5~8.5	7.5~8.5

特 性	出 発 物 質
	コーカス 石 炭
吸着容量(195°KにおけるCO ₂ 、cc/g)**	0.9~2 ---

5 かご寸法 Å*** 10~50 ---
* 米国ジョージア州ノルクロス(Norcross)、ミクロメリティクス(Micromeritics)社製ディガソルブ(Digasorb)2500装置を使用して窒素吸着により測定したもの。

** CO₂の推定密度は1g/ccである。

*** JEOL 100C電子顕微鏡を使用する顕微鏡写真より。

**** 測定せず。

15 本発明の活性炭は水処理、例えば二酸化炭素、メタン、酸化窒素などのガスおよび蒸気の吸着、脱色、ホワイトウォールタイヤ配合物などを包含する従来技術の活性炭が使用されるすべての用途に有用である。本発明の活性炭は炭素再生の目的に有用な任意の方法により再生可能である。

20 本発明を下記における特定の実施例に関して記載するがこれは単に説明の目的であることを理解すべきである。下記の実施例を参考にして多くの選択、改良および変更が当業者に明らかであり、このような選択、改良および変更は本発明の範囲内であり、かつ要旨内である。

一般的実験方法

25 使用した含水水酸化カリウムは約10重量%の水分を含有した。

前記英國ロンドン市コリンデールのJEOL社製JEOL 100C電子顕微鏡を使用して位相差高分解能電子顕微鏡検査を行つた。

有効BET表面積の測定

30 表面積の測定は窒素10%ヘリウム90%の混合物を使用し一点BET法を採用して行つた。活性炭試料を室温において上記気体混合物の緩慢な流れの中で約1時間予備処理し、次いで窒素吸着のために液体窒素温度に約45分間冷却し、次いで最後後に室温に加温し、脱着されたガスの組成を熱伝導検出器により測定した。

全有機炭素指數の測定

35 被測定活性炭の5個の別々の試料をそれぞれ0.025g、0.05g、0.10g、0.15gおよび0.25gの重量

を有するように調製した。次いで各試料を排水(米国シカゴ市メトロポリタン衛生地区からの第一次下水および米国イリノイ州ネイパービル(Naperville)市からの第一次下水)500mlの採取分と密接に接触させて1時間かきませた。次いで該活性炭を沪過により取り出し、沪液をASTM D-2579-74に記載されている方法により全有機炭素(TOC)について分析して残留TOCの値を得た。

次いで各沪液の残留TOCを未処理排水500ml中の、同様にして測定したTOC(C_0)から減じ、次いでそれぞれの沪液の分割分の処理に使用した活性炭の重量で除して活性炭1g当たり吸着されたTOC(PPM/g)値を得た。次いで該残留TOC値を10g-10g目盛上にPPM/g値に対して作図し、得られた曲線を C_0 に等しい残留TOC値まで外挿し、それに相当するPPM/g値を測定した。このTOC等温式値と称する値を標準活性炭(米国バージニア州コビングトン(Covington)ウエストバコ(Westvaco)社より購入のアカヌカー(Aqua Nuchar)]に対するTOC等温式値で除して100倍した。得られた値がTOCIである(H.J.ホルワルト(Forwalt)およびR.A.ハッチンス(Hutchins)、ケミカルエンジニアリング(Chemical Engineering)、1966年4月11日発行、を参照)。

かさ密度の測定

活性炭生成物2gを目盛付25ml、円筒に入れ、その底を10分間木材表面に軽打した。この時間は該活性炭の容積をそれ以上変化させないように適度な時間であることがわかつた。

フェノール値の測定

フェノール値の測定はA.W.W.A.(米国水道協会)3600-66、4.7.2に記載の方法によつて行つた。

糖蜜価指数の測定

糖蜜価指数は、米国ニューヨーク州ニューヨーク、アメリカICI社により供給された参考試料ダルコ(Darco)S-51の沪過した、コーンシロップ糖蜜の糖蜜価を測定し、それを100の値と定めることにより測定した。したがつて糖蜜価指数とは、100と仮定したダルコS-51の糖蜜価と比較した本発明の活性炭の糖蜜価である。糖蜜価を測定するために、数種の重量の活性炭および同一総

量の吸着物を使用した試験に基づいて活性炭1g当たりの吸着g数対吸着量%の作図を行い、原溶液の吸着物濃度の90%減少時における活性炭1g当たりの吸着g数として糖蜜価を測定した。

5 以下に示される本発明の実施例においてのか焼は窒素雰囲気中、アルゴン雰囲気中または密閉した容器中のいずれかの何らかの不活性雰囲気中で行なわれている。

例 I

10 本例においては揮発物質約9.7%および硫黄約4.9%を含有し、約40メッシュの大きさの破碎した米国ミズーリ州シュガークリーク(Sugar Creek)石油精製コークスを使用した。KOH対コークスの比3/1を採用した。逆回転らせん錐をそなえた回転予備か焼装置を約385°C(約725°F)の温度に保つた。該か焼装置内における平均滞留時間は約1時間であつた。回転か焼装置を約843.3°C(約1550°F)の温度に保つた該か焼装置内における平均滞留時間は約2時間であつた。生20 成物を冷却し、次いで真空炉中で110°Cの温度で乾燥した。無機物を洗い去り、乾燥した後の活性炭生成物の特性を次の表に示す。

表

収率	60~65%
かさ密度	0.3g/cc
有効表面積、BET	3600~3900m ² /g
全有機炭素指数	400~800
メチレンブルー吸着量	500~550mg/g
フェノール値	10~12

例 II

本例に使用した破碎石油コークスは前記実施例Iにおいて使用したものと同じものであつた。KOH対コークスの比3/1を採用した。か焼装置を約760°C(約1400°F)に保つた(これ以上の35 高温は閉塞および吸着の問題を生ずるので採用できなかつた)。本実施例を構成する若干のバッチ実験の平均加熱時間は24分ないし48分にわたつて変動した。生成物を冷却し、水洗し、真空炉において110°Cの温度で乾燥した。活性炭生成物の特性を下表に示す。

表

収率	55~58%
かさ密度	0.375g/cc
有効表面積、BET	3900m ² /g

全有機炭素指數	170
ヨウ素価	2900
フェノール価	12.5
糖蜜価指數	3
メチレンブルー吸着量	392mg/g

例 III

本例は活性炭のある種の特性に対する、か焼装置内における滞留時間の影響を示す。予備か焼は約60~100メッシュの大きさの石油コークスについて滞留時間約1時間で約385°C (約725°F) の温度において行つた。KOH対コークスの比3/1を採用した。生成物を冷却し、水洗し、真空炉において110°Cの温度で乾燥した。結果を次表に示す。

表

か焼装置温度787.8°C
(1450°F)

か焼装置滞留時間 (分)	有効BET 表面積 (m²/g)	TOCI	かさ 密度 (g/cc)	収率 (%)
10	3482	110	0.37	61.5
30	3733	235~750	0.35	59.5
60	3350	430~550	0.34	59.0
120	3736	570~1240	0.35	58.6

か焼温度843.3°C (1550°F)

10	3966	910	0.32	58.6
30	4057	910	0.32	58.6
60	3821	1620	0.33	57.7
120	3748	760	0.32	57.7

例 IV

イリノイNo.6石炭を60~100メッシュの大きさに破碎し、揮発性物質約10~12%を含有するシュガークリーク石油精製コークスと混合し、KOH/石炭/コークスの重量比3/0.25/0.75で371.1°C~482.2°C (700°F~900°F) の温度において

て1時間にわたつて予備か焼した。か焼装置の保持時間は2時間であり、か焼温度は次表に記録するように変動した。生成活性炭の若干の性質を次表に示す。

5

か焼装置温度 (°C)	有効BET 表面積 (m²/g)	かさ 密度 (g/ml)	糖蜜価 指數	TOCI	ヨウ 素価
787.8	3753	0.315	32	1300	
843.3	2745	0.283	79	500	2776
843.3	3586	0.315	39	320	
898.9	3658	0.257	165	750	

例 V

揮発性物質約10%および硫黄5%を含有する米国ミズーリ州シュガークリーク石油精製コークスを40メッシュの大きさに破碎し、コークスに対して3/1の重量比のKOHと混合し、385°C (725°F) の温度において0.7時間予備か焼した。次いで843.3°C (1550°F) の温度で1/2/1時間か焼した。生成物を冷却し、水洗し、次いで乾燥した。生成物の諸性質を次表に示す。該物質の顕微鏡写真を添付図面に示す。

20

有効表面積、BET	3704m²/g
ヨウ素価	3226
メチレンブルー吸着量	550mg/g
かさ密度	0.313g/cc
フェノール価	9.7
全有機炭素指數	1500
糖蜜価指數	3

図面の簡単な説明

第1図は低い倍率(142,000倍)における本発明の活性炭の位相差電子顕微鏡写真を示す。第2図は高い倍率(311,600倍)における本発明の活性炭の位相差電子顕微鏡写真を示す。

30

25

35

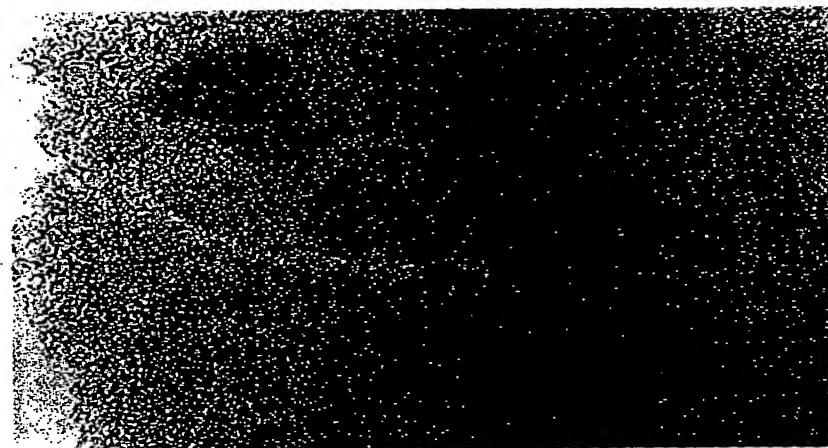


Figure I

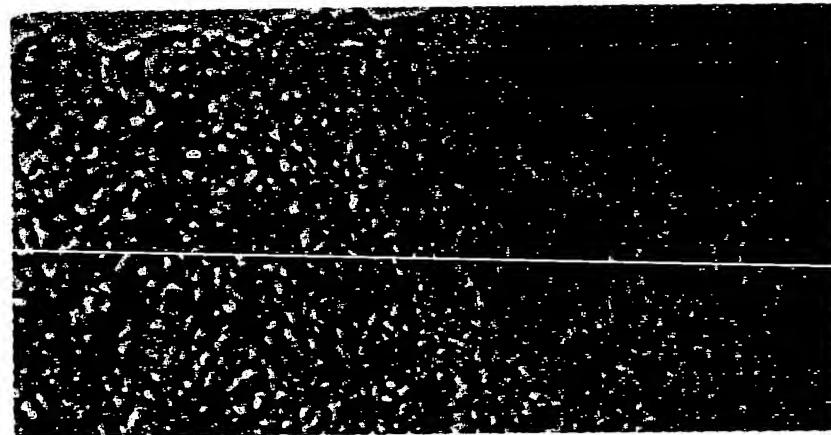


Figure II

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.